

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

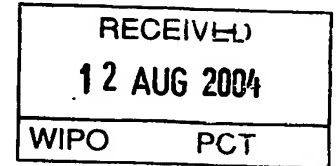
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 8 3 8 3 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 3 8 3 1]

出 願 人
Applicant(s): 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

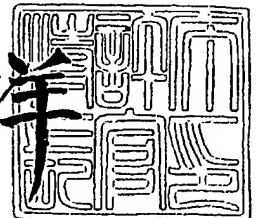


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001825
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C09D133/00
C09D143/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内

【フリガナ】 マツミ トオル

【氏名】 正富 亨

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内

【フリガナ】 サキ モトシ

【氏名】 佐々木 基

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社内

【フリガナ】 コハヤシ ヒデキ

【氏名】 小林 秀樹

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

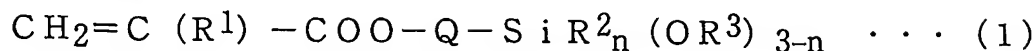
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 コーティング剤組成物

【特許請求の範囲】

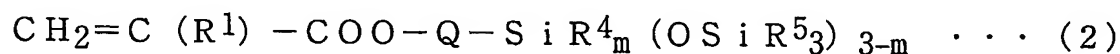
【請求項 1】 (A) (A1) 一般式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、Qは炭素原子数 2～6 の二価炭化水素基であり、 R^2 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基であり、n は 0～2 の整数である。) で示されるシラン化合物 100 重量部、

(A2) アクリル系化合物 (但し、(A1) 成分を除く)、ビニル系化合物及びスチレン系化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル重合性不飽和結合含有化合物 80～250 重量部、

(A3) 一般式 (2) :



(式中、 R^1 および Q は前記と同じであり、 R^4 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は炭素原子数 1～4 のアルキル基であり、m は 0 または 1 である。) で示されるシロキシシラン化合物 10～50 重量部、

をラジカル共重合して得られた重量平均分子量 3,000～100,000 のアクリル系共重合体 100 重量部、

(B) 縮合反応促進触媒 触媒量、

(C) 有機溶剤 (A) 成分を溶解するのに十分な量

からなることを特徴とするコーティング剤組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、(A1)、(A2)、(A3) 各成分の合計量 100 モルに対して 0.30～0.99 モルとなる量のアゾ化合物を用いてラジカル共重合したアクリル系共重合体であることを特徴とする、請求項 1 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 3】 さらに (D) アミノシランカップリング剤を (A) 成分 100 重量部に対して 0.1～10 重量部含有することを特徴とする、請求項 1 または請

求項 2 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 4】 (A 2) 成分がアルキルメタクリレートであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のコーティング剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はコーティング剤組成物に関し、詳しくは、硬化前は塗工性に優れ、硬化後は撥水性、耐久性に優れた高硬度の硬化皮膜を形成するコーティング剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリル樹脂を主剤とするコーティング剤組成物は、各種建築外装用基材のコーティング剤として使用されている。しかし、この種のコーティング剤組成物は、基材に対する密着性、硬度、撥水性、耐久性に劣るという欠点があった。従来、このような欠点を解消するために数多くのコーティング剤組成物が提案されている。例えば、加水分解性シリル基含有アクリル系共重合体を主成分とする硬化性組成物（特許文献 1 および特許文献 2 参照）や、加水分解性シリル基含有アクリル系重合体、シラノール基含有オルガノポリシロキサンおよび縮合反応触媒からなる組成物（特許文献 3 参照）、水酸基と加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体、シラノール基含有オルガノポリシロキサンおよび縮合反応促進触媒からなる組成物（特許文献 4 参照）が提案されている。しかしながら、これらの組成物のコーティング皮膜はいずれも、撥水性や耐久性が不十分であるという問題点があった。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 2-64110 号公報

【特許文献 2】

特開平 3-24148 号公報

【特許文献 3】

特開平 3-252414 号公報

【特許文献 4】

特開平 7-150105 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

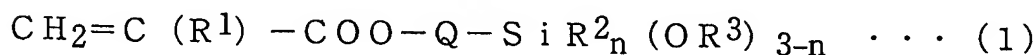
本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、硬化前は塗工性に優れ、硬化後は撥水性、耐久性に優れた高硬度の硬化皮膜を形成するコーティング剤組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) (A1) 一般式 (1) :



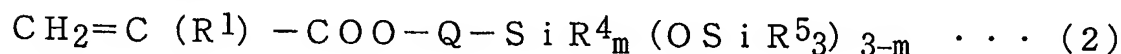
(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、Qは炭素原子数 2～6 の二価炭化水素基であり、 R^2 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基であり、n は 0～2 の整数である。) で示されるシラン化合物

100 重量部、

(A2) アクリル系化合物 (但し、(A1) 成分を除く)、ビニル系化合物及びスチレン系化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル重合性不飽和結合含有化合物

80～250 重量部、

(A3) 一般式 (2) :



(式中、 R^1 および Q は前記と同じであり、 R^4 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は炭素原子数 1～4 のアルキル基であり、m は 0 または 1 である。) で示されるシロキシシラン化合物

10～50 重量部、

をラジカル共重合して得られた重量平均分子量 3,000～100,000 のアクリル系共重合体

100 重量部、

(B) 縮合反応促進触媒

触媒量、

(C) 有機溶剤

(A) 成分を溶解する

のに十分な量

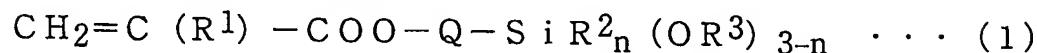
からなることを特徴とするコーティング剤組成物に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

(A) 成分は本発明のコーティング剤の主剤であり、(A1)～(A3)成分をラジカル共重合して得られるアクリル系共重合体である。

(A1) 成分は、一般式 (1) :



で示され、上式中、 R^1 は水素原子またはメチル基である。Qは炭素原子数2～6の二価炭化水素基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましい。 R^2 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基が挙げられる。 R^3 は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基が例示される。nは0～2の整数であり、0または1が好ましい。このような(A1)成分としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランが例示される。

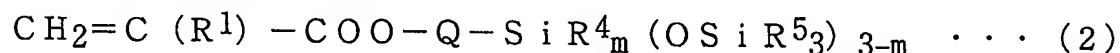
【0007】

(A2) 成分のアクリル系化合物としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましく、具体的には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレートが例示される。これらの内ではアルキルメタクリレートが好ましく、特にメチルメタクリレートが好ましい。ビニル系化合物としては、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエ

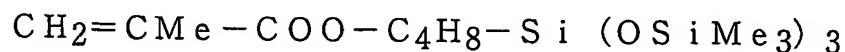
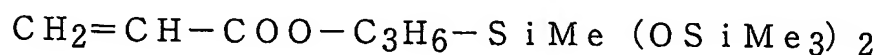
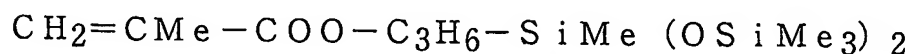
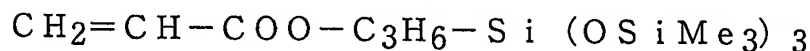
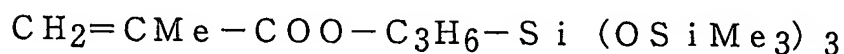
ーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトンが例示され、これらの中でも酢酸ビニルが好ましい。スチレン系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンが例示される。このような(A2)成分は、これらの化合物の1種類を単独で使用してもよく、2種類以上の混合物を使用してもよい。

【0008】

(A3)成分は、一般式(2)：



で示され、上式中、 R^1 およびQは前記と同様である。 R^4 は非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基が例示される。 R^5 は炭素原子数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。mは0または1である。このような(A3)成分としては、次式で示されるシロキシシラン化合物が例示される。下式中、Meはメチル基である。



【0009】

(A1)～(A3)成分の配合量は、(A1)成分100重量部に対して、(A2)成分が80～250重量部であり、(A3)成分が10～50重量部である。好ましくは、(A2)成分が80～150重量部であり、(A3)成分が10～40重量部である。これは、(A2)成分が250重量部を超えると、(A1)成分の比率が減少して硬化性が低下し、(A3)成分が50重量部を超えると硬化皮膜の硬度が低下するためである。

【0010】

(A)成分は、前記(A1)～(A3)成分をラジカル共重合することにより製造されるが、該成分の合計量100モルに対して0.30～0.99モルとな

る量のアゾ化合物を用いて共重合すると、重量平均分子量3,000~100,000のアクリル系共重合体を効率よく合成できる。これは、アゾ化合物が0.30モル未満ではアクリル系共重合体の重量平均分子量が100,000より大きくなって保存安定性が不十分となり、0.99モルを超えるとアクリル系共重合体の重量平均分子量が3,000未満となって本発明組成物の塗工性が不十分になるためである。このような特定量のアゾ化合物を重合開始剤として使用すると、(A)成分の分子量が制御されて、塗工性、保存安定性に優れたコーティング剤組成物が得られやすい。アゾ化合物として具体的には、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル以外のアゾ化合物が挙げられる。アゾ化合物以外にも、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物のようなラジカル重合触媒を使用してもよい。(A)成分の重合方法としては、例えば、不活性雰囲気下、後述する(C)成分の有機溶剤中で(A1)~(A3)成分をアゾ化合物により共重合する方法が挙げられる。このような(A)成分は、分子鎖側鎖に、(A1)成分に由来する式： $-COO-Q-SiR_2^n(OR^3)_{3-n}$ で示される加水分解性シリル基と(A3)成分に由来する式： $-COO-Q-SiR_4^m(OSiR^5_3)_{3-m}$ で示されるオルガノシロキシシリル基を有するアクリル系共重合体である。またその重量平均分子量は3,000~100,000であり、5,000~80,000であることが好ましい。

【0011】

(B)成分の縮合反応促進触媒は、(A)成分中のアルコキシシリル基同士やアルケニロキシシリル基同士を縮合させて架橋可能とする。具体的には、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラアルキルチタネートなどの有機チタネート化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テ

トライソブチルジルコネート、ブトキシトリス（アセチルアセトナート）ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物が例示される。（B）成分の配合量は触媒量であり、通常、（A）成分 100 重量部に対して 0.1～8 重量部の範囲が好ましい。

【0012】

（C）成分の有機溶剤は（A1）～（A3）成分および（A）成分を溶解できるものであれば特に限定されず、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類；およびこれらの混合物が例示される。（C）成分の配合量は（A）成分を溶解させるのに十分な量であり、通常、（A）成分 100 重量部に対して 100～1900 重量部の範囲であり、本発明組成物中の不揮発分が 5 重量%～50 重量%の範囲になる量が好ましい。なお、（A）成分が常温で液状であり、コーティングに適する場合は、（C）成分は不要である。

【0013】

本発明のコーティング剤組成物は上記（A）～（C）成分または（A）成分と（B）成分からなるが、これらの成分に加えて、密着性を向上させるために、（D）アミノシランカップリング剤を含有することが好ましい。かかるアミノシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランが例示される。その含有量は、（A）成分 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲が好ましい。

【0014】

さらに本発明のコーティング剤組成物は、必要に応じて脱水剤、レベリング剤、増粘剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有することができる。脱水剤としては、

オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等が挙げられる。レベリング剤としては、各種のポリエーテル変性シリコンオイルが例示される。また本発明組成物に、各種顔料、染料等の着色剤、カーボンブラック、電荷調整剤、アルミニウムペースト、タルク、ガラスフリット、金属粉等を添加することにより、塗料としても使用できる。

【0015】

本発明組成物は各種基材に塗布した後、室温下で放置あるいは加熱により硬化皮膜を形成する。基材への塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー、浸漬、フローコーター、ナイフコーター、スピンコーター等従来公知の方法を用いることができる。コーティング皮膜の厚さは任意であるが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、本発明組成物に各種顔料を添加配合して塗料として使用する場合には、塗膜の厚さは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。本発明組成物が適用される基材としては、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、アルマイト、デュラルミン、酸化鉄、フェライト等の金属基材；モルタル板、スレート板、コンクリート、ガラス等の無機基材；木材、合板、；FRPが例示される。本発明組成物は、これらの中でも特に金属系微粉末、金属酸化物系微粉末、磁性微粉末に対する密着性が良好である。

【0016】

以上のような本発明のコーティング剤組成物は、側鎖に加水分解性シリル基とオルガノシロキシシリル基を有する重量平均分子量 $100,000$ 以下のアクリル系共重合体を用いるので、比較的少量の有機溶剤で良好な塗工性を有し、均一な皮膜が得られるという利点を有する。さらに硬化後は、撥水性、耐久性、各種基材に対する密着性に優れた高硬度の透明な皮膜を形成するという特徴を有する。このような本発明組成物は、金属基材や無機基材のコーティング剤として有用であり、特に、金属系微粉末、金属酸化物系微粉末、磁性微粉末の表面コーティング剤に好適である。

【0017】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。なお、実施例中、%とあるのは重

量%である。また、不揮発分はコーティング剤組成物 1 g をアルミ皿に秤取り、150℃で1時間加熱した後の重量を測定して、次式に従って算出した。

不揮発分 (%) = (加熱前の重量 - 加熱後の重量) × 100 / 加熱前の重量

鉛筆硬度は、JIS-K5400 に準じて測定し、水に対する接触角は、接触角計 [協和界面科学 (株) 製; CA-Z] を用いて測定した。

【0018】

【合成例 1】

フラスコにトルエン 70 g を投入して、窒素ガス気流下で 90℃まで昇温した。次いでこれに、メタクリル酸メチル 21 g (210 ミリモル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 21 g (85 ミリモル)、

式: $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$

(式中、Me はメチル基である。) で示される 3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 4.2 g (10 ミリモル)、および、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル 0.18 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル 0.02 g をトルエン 5 g に溶解した溶液を加えて (2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルの合計量 0.2 g = 1 ミリモル)、90~100℃で 3 時間加熱混合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体を得た。得られたメタクリル系共重合体の重量平均分子量は 26,000 であった。次いでメタノール 10 g を加え、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が 20 重量%になるようにトルエンで希釈した。このようにして得られた共重合体溶液の 25℃における粘度は 8 mm²/s であり、屈折率は 1.49 であり、比重は 0.91 であった。またこのメタクリル系共重合体溶液を室温で 3 ヶ月間放置したところ、外観の変化は認められなかった。

【0019】

【合成例 2】

フラスコにトルエン 35 g を投入して、窒素ガス気流下で 90℃まで昇温した。次いでこれに、メタクリル酸メチル 8.6 g (86 ミリモル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8.2 g (33 ミリモル)、

式: $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$

(式中、Meはメチル基である。)で示される3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン1.6g(3.8ミリモル)、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート4.8g(31ミリモル)、および、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.14gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.01gをトルエン5gに溶解した溶液を加えて(2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルの合計量0.15g=0.78ミリモル)、90~100℃で3時間加熱混合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体を得た。得られたメタクリル系共重合体の重量平均分子量は20,000であった。次いでメタノール5gを加え、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が20重量%になるようにトルエンで希釈した。このようにして得られた共重合体溶液の25℃における粘度は10.8 mm²/sであり、屈折率は1.487であり、比重は0.92であった。またこのメタクリル系共重合体溶液を室温で3ヶ月間放置したところ、外観の変化は認められなかった。

【0020】

【合成例3】

フラスコにトルエン70gを投入して、窒素ガス気流下で90℃まで昇温した。次いでこれに、メタクリル酸メチル21g(210ミリモル)、スチレン4g(38ミリモル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン21g(85ミリモル)、

式: $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$

(式中、Meはメチル基である。)で示される3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン4.2g(10ミリモル)、および、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.18gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル0.02gをトルエン5gに溶解した溶液を加えて(2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルの合計量0.2g=1ミリモル)、90~100℃で3時間加熱混合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体を得た。得られたメタクリル系

共重合体の重量平均分子量は27,000であった。次いでメタノール10gを加え、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が20重量%になるようにトルエンで希釈した。このようにして得られたメタクリル系共重合体溶液の25℃における粘度は8 mm²/sであり、屈折率は1.49であり、比重は0.91であった。またこのメタクリル系共重合体溶液を室温で3ヶ月間放置したところ、外観の変化は認められなかった。

【0021】

【実施例1】

トルエン30g、テトラブチルチタネート0.3g、合成例1で得たメタクリル系共重合体溶液（不揮発分20%）70gを混合して、コーティング剤組成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、200℃で1時間加熱して、透明な硬化皮膜を得た。得られた皮膜はヨリの発生もなく均一であった。この硬化皮膜の鉛筆硬度は5Hであり、水に対する接触角は90度であった。また皮膜表面を、日本スチールウール株式会社製ボンスタースチールウールNo.0000で10回擦ったところ、キズの発生はほとんど認められなかった。

【0022】

【実施例2】

実施例1において、テトラブチルチタネート0.3gの代わりに、ジブチル錫ジラウレート0.4gを用いた以外は実施例1と同様にして、コーティング剤組成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、200℃で30分間加熱して、透明な硬化皮膜を得た。得られた皮膜はヨリの発生もなく均一であった。この硬化皮膜の鉛筆硬度は5Hであり、水に対する接触角は90度であった。また皮膜表面を、日本スチールウール株式会社製ボンスタースチールウールNo.0000で10回擦ったところ、キズの発生はほとんど認められなかった。

【0023】

【実施例3】

トルエン20g、テトラブチルチタネート0.3g、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.2g、合成例1で得たメタクリル系共重合体溶液（不揮発分20%）80gを混合して、コーティング剤組成物を調製

した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、200℃で1時間加熱して、透明な硬化皮膜を得た。得られた皮膜はヨリの発生もなく均一であった。この硬化皮膜の鉛筆硬度は5Hであり、水に対する接触角は90度であった。また皮膜表面を、日本スチールウール株式会社製ボンスタースチールウールNo. 0000で10回擦ったところ、キズの発生はほとんど認められなかった。

【0024】

【実施例4】

トルエン30g、テトラブチルチタネート0.3g、合成例2で得たメタクリル系共重合体溶液（不揮発分20%）70gを混合して、コーティング剤組成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、200℃で1時間加熱して、透明な硬化皮膜を得た。得られた皮膜はヨリの発生もなく均一であった。この硬化皮膜の鉛筆硬度は6Hであり、水に対する接触角は90度であった。また皮膜表面を、日本スチールウール株式会社製ボンスタースチールウールNo. 0000で10回擦ったところ、キズの発生はほとんど認められなかった。

【0025】

【実施例5】

トルエン30g、テトラブチルチタネート0.3g、合成例3で得たメタクリル系共重合体溶液（不揮発分20%）70gを混合して、コーティング剤組成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、200℃で1時間加熱して、透明な硬化皮膜を得た。得られた皮膜はヨリの発生もなく均一であった。この硬化皮膜の鉛筆硬度は5Hであり、水に対する接触角は90度であった。また皮膜表面を、日本スチールウール株式会社製ボンスタースチールウールNo. 0000で10回擦ったところ、キズの発生はほとんど認められなかった。

【0026】

【比較例1】

フラスコにトルエン106gを投入して95℃まで昇温した。次いでこれに、メタクリル酸メチル58g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン25g、および、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル0.9gの混合物を、滴下漏斗を用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、2,2'-ア

ゾビスー2-メチルブチロニトリル0.1gとトルエン10gの混合溶液を滴下して、95℃で3時間エージングを行ってラジカル共重合させて、メタクリル系共重合体を得た。このメタクリル系共重合体のトルエン溶液の不揮発分が20重量%になるように、さらにトルエン約200gを加えて希釈した。このようにして得られたメタクリル系共重合体溶液の25℃における粘度は5 mm²/sであり、比重は0.91であった。

トルエン20g、テトラブチルチタネート0.3g、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.2g、上記で得たメタクリル系共重合体溶液(不揮発分20%)80gを混合して、コーティング剤組成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、180℃で30分間加熱して透明な硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜の水に対する接触角は80度であり、撥水性が不十分であることが判明した。

【0027】

【比較例2】

フラスコにトルエン70gを投入して、窒素ガス気流下で90℃まで昇温した。次いでこれに、メタクリル酸メチル21g(210ミリモル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン21g(85ミリモル)、
式： $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$

(式中、Meはメチル基である。)で示される3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン4.2g(10ミリモル)、および、2,2'-アゾビスー2-メチルブチロニトリル0.05gの混合物を1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビスー2-メチルブチロニトリル0.007gをトルエン5gに溶解した溶液を加えて(2,2'-アゾビスー2-メチルブチロニトリルの合計量0.057g=0.3ミリモル)、90~100℃で3時間加熱混合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体を得た。次いでメタノール10gを加え、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が20重量%になるようにトルエンで希釈した。得られたメタクリル系共重合体の重量平均分子量は10万を超えていた。このメタクリル系共重合体溶液(不揮発分20%)70gを室温で放置したところ3ヶ月後にゲル化し、保存安定性が不十分であった

【0028】

【比較例 3】

。
 フラスコにトルエン 70 g を投入して、窒素ガス気流下で 90℃ まで昇温した。
。次いでこれに、メタクリル酸メチル 21 g (210 ミリモル)、3-メタクリ
ロキシプロピルトリメトキシシラン 21 g (85 ミリモル)、

式: $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$

(式中、Me はメチル基である。) で示される 3-メタクリロキシプロピルトリス
(トリメチルシロキシ) シラン 4.2 g (10 ミリモル)、および、2,2'-ア
ゾビス-2-メチルブチロニトリル 3.8 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。
滴下終了後、さらに、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル 0.2 g を
トルエン 5 g に溶解した溶液を加えて (2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニ
トリルの合計量 4.0 g = 20.8 ミリモル)、90~100℃ で 3 時間加熱混
合してラジカル共重合させてメタクリル系共重合体を得た。得られたメタクリル
系共重合体の重量平均分子量は 2000 であった。次いでメタノール 10 g を加
え、このメタクリル系共重合体溶液の不揮発分が 20 重量% になるようにトルエ
ンで希釈した。このメタクリル系共重合体溶液 (不揮発分 20%) 70 g を、ト
ルエン 30 g、テトラブチルチタネート 0.3 g と混合して、コーティング剤組
成物を調製した。これをステンレス鋼板に流し塗りした後、180℃ で 30 分間
加熱して硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜はヨリのある不均一な皮膜であり、
塗工性が不十分であることが判明した。

【0029】

【発明の効果】

本発明のコーティング剤組成物は、側鎖に加水分解性シリル基とオルガノシロ
キシシリル基を有する重量平均分子量 3,000~100,000 のアクリル系共
重合体を主剤とするので、硬化前は塗工性に優れ、硬化後は撥水性、耐久性に優
れた高硬度の硬化皮膜を形成するという特徴を有する。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 硬化前は塗工性に優れ、硬化後は撥水性、耐久性に優れた高硬度の硬化皮膜を形成するコーティング剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 分子鎖側鎖に、式： $-COO-Q-SiR_n^2(OR^3)_{3-n}$ で示される加水分解性シリル基と、式： $-COO-Q-SiR_m^4(OSiR^5_3)_{3-m}$ で示されるオルガノシロキシシリル基を有する重量平均分子量 3,000～100,000 のアクリル系共重合体、(B) 縮合反応促進触媒、(C) 有機溶剤からなることを特徴とするコーティング剤組成物。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-183831
受付番号	50301072415
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 6月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月27日
-------	-------------



特願 2 0 0 3 - 1 8 3 8 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社